

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-256989

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)11月9日

C 25 D 3/56

6686-4K

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 コバルト-ニッケル-鉄合金の電気めつき浴組成物

⑮ 特 願 昭62-64490

⑯ 出 願 昭62(1987)3月20日

優先権主張 ⑰ 1986年4月21日 ⑱ 米国 (U S) ⑲ 854451

⑲ 発 明 者 ナサニエル・カール・アメリカ合衆国ミネソタ州バイン・アイランド、ビー・オー・アンダーソン ボックス157番地

⑲ 発 明 者 ロバート・ブレイア・アメリカ合衆国アリゾナ州ツーソン、シーラ・イースト・チեսナット 9724番地

⑲ 出 願 人 インターナショナル・アメリカ合衆国 10504 ニューヨーク州 アーモンク・ビジネス・マシーン (番地なし)・ズ・コーポレーション

⑲ 代 理 人 弁理士 岡田 次生 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 コバルト-ニッケル-鉄合金の電気めつき浴組成物

2. 特許請求の範囲

0.15乃至0.4Mの濃度範囲の Co^{+2} 、
0.03乃至0.2Mの濃度範囲の Ni^{+2} 、及び
0.01乃至0.05Mの濃度範囲の Fe^{+2} のデ
イスチャージ可能なイオンと、デイスチャージ可
能なイオンを含まず、応力緩和剤及び調整剤を含
んでいる基本的な浴とを含み、3乃至10mA/
cm²の電流密度、2.5乃至3.5のpH、及び30
℃で近傍の温度で動作する、高い飽和磁化、実質的
に零の磁歪係数、及び低い保磁力を有する磁性薄
膜を形成するためのコバルト-ニッケル-鉄合金
の電気めつき浴組成物。

3. 発明の詳細な説明

A. 産業上の利用分野

本発明は、脱取及び巻込用の薄膜ヘッドに於て

用いられる、低い保磁力、高い飽和磁化 (4π
Ms)、及び0又は僅かに負の磁歪 (1s) を有
しているコバルト-ニッケル-鉄 (CoNiFe) 合金
の被膜を電気めつきするための電気めつき浴組成
物に係る。その電気めつき浴組成物は、薄膜記録
ヘッドに於て用いられるCo-Ni-Fe合金を
付着する。

B. 従来技術

2元NiFe合金に於ては、より大きい 4π
Msを得るためにFe含有量を増加させると、磁
歪が相当に増加し、より大きい2sも又、脱取の
安定性に対して大きな要因になると考えられる。
この従来技術に於ける問題は、高いMsを有する
2元NiFe合金の使用を、巻込ヘッドだけに或
る程度限定している。 4π Msが従来の略81/
19のNiFe合金の数値を超えておりそして寧
に近い磁歪を有している、CoNiFe合金の種
々の組成物が存在することが報告されているが、
それらの被膜は真空付着方法を用いて形成された。

米国特許第4279707号明細書は、現在の

薄膜ヘッドに用いられているパーマロイを形成するニッケル-鉄電気めっき組成物の浴、及び薄膜ヘッドに於ける第2パーマロイ層の如き小さなトポグラフィ上に優れた組成の均一性を与える動作パラメータに係る。該米国特許明細書に開示されている技術は、めっきされた45/55のNi-Fe合金を形成するために用いられたが、大きな正の磁歪の値により、その薄膜ヘッドは良好な書き込みを行ったが、所望の最適化された読取を行わなかった。

電気めっき浴を含めて、コバルト-ニッケル-鉄合金は従来技術に於て知られているが、薄膜ヘッドの読取と同様に、書き込みにも所望の属性を得るためには、高いコバルト含有量が必要であったという、最も重要なことは認識されていない。従来技術による組成物は、概して、後述する如く、本発明の開示と異なり、10パーセントの如き低レベルのコバルトを有した。そのような従来技術による組成物は、例えば、米国特許第3297418号、第3533922号、第4036709号、

第4242710号、及び4430171号の明細書等々に開示されている。上記米国特許第3297418号明細書は、Ni-Fe-C薄膜を付着するためのめっき浴組成物を開示している。その浴組成物は、Ni、Fe及びC化合物の水溶液、並びにH₂BO₃、サッカリン、及びラウリル硫酸ナトリウムを含んでいる。上記米国特許第4242710号明細書は、負の磁歪により特徴付けられる均質なNi-Fe-C薄膜の付着を行うためのめっき浴組成物を開示している。そのめっき浴組成物は、Ni、Fe及びC化合物の水溶液、並びにH₂BO₃、NaCl、Naサッカリン、及び湿潤剤を含んでいる。それらの従来技術に関する文献はいずれも、コバルトを多量に含む合金の磁性薄膜を形成するために多量のコバルトを使用することを真に認めておらず、ニッケル濃度の方により大きな関心を持っていた。それらの文献は、他の組成物の濃度に関して低いコバルトの濃度により大きな関心を持っていた。

米国特許第3350180号明細書は、コバル

ト濃度が他の組成物に関して比較的低い、Fe-Ni-C合金を含む群から磁性材料を選択することができる、積層化された磁性薄膜素子を開示している。該米国特許明細書は、Ni-Fe-C薄膜を付着するためのめっき浴組成物を開示しており、その浴はNi、Fe及びC化合物の水溶液、並びにH₂BO₃、サッカリン、及びラウリル硫酸ナトリウムを含んでいる。

従来技術に関する文献は、コバルトを多量に含む合金の磁性薄膜を形成するための電気めっき浴組成物を用いることに関心を持っていない。それらの文献はすべて、他の組成物に関して高い百分率のコバルト材料を開示している本発明と異なり、低い百分率のコバルト材料を用いたNi-Fe-C材料をめっきする浴の使用を開示している。

Journal of Applied Physics, 第38巻(1967年)、第3409頁乃至第3410頁に於けるC. H. Tolsonによる論文 "Non-magnetostrictive compositions of Fe-Ni-Co Films" は、第1図に示されている如く、Fe-

Ni-C系の無磁歪組成物の線プロットしている。3つの成分の濃度を示すこのグラフは従来技術におけるコバルト濃度の範囲と本発明に基づくコバルト濃度の範囲との区別を示している。

C. 発明が解決しようとする問題点

本発明の目的は、薄膜ヘッドに於て用いられる、高い飽和磁化、実質的に零の磁歪係数、及び低い保磁力を有している、コバルトを多量に含む磁性薄膜を形成するための電気めっき浴組成物を設けることにより、従来技術の欠点を克服することである。

D. 問題点を解決するための手段

本発明は、良好な書き込み特性のための高い飽和磁化、並びに良好な読取特性のための実質的に零の磁歪係数及び低い保磁力を有している、薄膜ヘッド用の、コバルトを多量に含む磁性薄膜を形成するための電気めっき浴組成物を提供する。本発明に於けるCo-Ni-Fe合金は、薄膜ヘッドのための改良された磁気特性を与える。その電気めっき浴組成物及び動作パラメータは又、薄膜ヘッ

ド構造体のトポグラフィ上に優れた組成の均一性を与える。

本発明の一実施例に従って、高い飽和磁化、実質的に零の磁歪係数、及び低い保磁力を有している、コバルトを多量に含む磁性薄膜を形成するための Co-Ni-Fe 電気めっき浴組成物が得られる。その電気めっき浴組成物は、略8乃至25 g/lの濃度の Co^{+2} イオン、略1.5乃至12 g/lの濃度の Ni^{+2} イオン、及び略0.5乃至3 g/lの濃度の Fe^{+2} イオンの成分を含む。その浴は又、硫酸又は同種の組成物、塩化ナトリウム又は同種の組成物、応力緩和剤、及び湿潤剤を含む。該組成物は変化することができ、それに応じて、付着組成物に於ける変化により、磁化、磁歪、及び保磁力に変動が生じる。用いられるディスチャージ可能なイオンの濃度も、塩の濃度と同様に変化することができ、その場合でも、低電流密度で動作して、薄膜ヘッド構造体のトポグラフィ上に均一な組成の付着物を生ぜしめる。その電気め

き浴の動作パラメータは、約2.5乃至3.5の範囲のpH、好ましくは約30℃である25乃至45℃の湿度、及び約3乃至10 mA/cm²又は同様な範囲の電流密度である。

本発明の重要な特徴は、コバルトを多量に含む、その電気めっき浴組成物が、書込のために必要な高い飽和磁化、並びに読取の安定性を与える、零又は僅かに負の磁歪係数、及び良好な読取特性を与える、約2エルステッドよりも小さい保磁力を実現することである。

E. 実施例

本発明による電気めっき浴組成物は、零又は僅かに負の磁歪係数とともに高い飽和磁化を有している薄膜ヘッドを形成するための、コバルトを多量に含む磁性材料を電気めっきするために、コバルト、ニッケル、及び鉄を用いている。

コバルト、ニッケル、及び鉄のための、ディスチャージ可能なイオンを除いた、1つの好ましい基本的な浴組成物を、次の表1に示す。その浴に於て、同種の組成物を用いることもできることは

勿論である。

表1—基本的な浴

組 成	重量/l	範 囲
H_2SO_4	25 g/l	10-50 g/l
NaCl	25 g/l	0-100 g/l
応力緩和剤	1.5 g/l	0.5-4 g/l
(ナトリウム・サッカリンの如き)		
湿潤剤	0.05 g/l	0.01-0.2 g/l

低い塩の濃度及び低電流で用いられる、均一なトポグラフィを与える、ディスチャージ可能なイオンの濃度は、次の表2に示す如き範囲を有することができる。

表2—ディスチャージ可能なイオン

ディスチャージ可能なイオン	重量/l	モル濃度
Co^{+2}	8-25 g/l	0.15-0.4M
Ni^{+2}	1.5-12 g/l	0.03-0.2M
Fe^{+2}	0.5-3 g/l	0.01-0.05M

上限のモル濃度はより高くてもよく、それは電流密度、pH、及び得られる合金の所望の組成に依存する。その電気めっき組成物の浴が用いられる条件は、2.5乃至3.5のpH範囲3乃至9 mA/cm²の電流密度、及び30℃の濃度であるが、より高い温度を用いることもできる。その浴の化学のディスチャージ可能なイオンの組成は、後述する如き達成可能な結果を得るために、電流密度よりも重要であると考えられる。曇りのかかった (cloudy) 被膜を防ぐために、低い塩の濃度に於ては、より低いpHが望ましい。3元系については、範囲を拡大できる。

塩を多量に含む電気めっき浴組成物の或る特定の例を次の表3に示す。

表 3

組 成	重量 / l
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100 g / l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	28 g / l
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	13.4 g / l
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	12 g / l
H_3BO_3	25 g / l
NaCl	25 g / l
応力緩和剤	1.48 g / l
湿潤剤	0.05 g / l

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の塩の濃度は、90乃至100 g / l 範囲の如く、変化することができる。めっきのための条件は、好ましくは、pH 2.5、温度30℃、及び3乃至9 mA / cm²である。より低い塩の濃度に於ては、範囲の中程の電流密度を用いることができる。塩の濃度は、その浴が少量の塩を含む浴であっても、又は多量の塩を含む浴であっても、それに応じて変化することができる。又、ニッケルは、全部塩化物又は硫酸塩のいずれ

及び5 mA / cm²で行われ、0.088乃至0.30 Mのコバルト及び0乃至0.043 Mの鉄を含む浴が用いられ、イオンの合計は0.26乃至0.51 Mであった。そのグラフの傾斜は、約45度である。鉄が変化すると、コバルトも勿論変化する。コバルト及び鉄の浴中の比、及び付着物中の比は、5 mA / cm²に於て実質的に一定である。

第6図は、0.17 Mのニッケル、0.32 Mのコバルト、及び0.043 Mの鉄を含む表3の浴に於ける電流密度の研究を示している。この測定は、30℃及びpH 2.5で行われた。電流密度が増加される間、コバルトは、約77%に於て実質的に一定であり、約0.1% / mA / cm²で減少するが、鉄の含有量は約0.3% / mA / cm²で増加し、ニッケルの含有量は約0.2% / mA / cm²で減少する。

動作モード

本発明に於ける浴のための好ましい電気めっきのパラメータは、3乃至6 mA / cm²の範囲の電流密度、2.5乃至3.0の範囲のpH、30℃又は

かの塩により供給することができるが、混合された源が好ましい。

第3図は、浴中のディスチャージ可能なイオンの合計モル濃度のプロットを示し、或る合金組成物に於けるコバルト、ニッケル、及び鉄の合計を表わしている。この図は、浴中のモル百分率で割った付着物中の重量パーセントの比を、浴中のディスチャージ可能なイオンのモル濃度に対して示している。この測定は、pH 2.5、30℃、及び5 mA / cm²の電流密度で行われた。その図は、所望の組成の付着物を得るために電気めっき浴組成物に於ける濃度を決定するための情報を与える。

第4図は、pH 2.5、30℃、及び5 mA / cm²に於て、コバルト、ニッケル、及び鉄の付着物中の重量パーセントを、浴中のモル百分率に対してプロットしている。

第5図は、ニッケルが0.17 Mに一定に保たれている電気めっき浴組成物中の鉄とコバルトとの比に対して、付着物中の鉄とコバルトとの比を示している。この測定は、pH 2.5、30℃、

約30℃の温度であるが、他のパラメータの組合せを用いることもできる。 CoNiFe 合金は、薄膜状にめっきされたとき、Feの含有量が約6%より多い場合には、面心立方構造を与え、約6%よりも少ない場合には、六方結晶構造を与える。より多量の塩を含む電気めっき浴組成物は、めっき毎に良好な再現性を与える。

CoNiFe 被膜(約80:10:10の場合)の典型的磁気特性の一例を次の表に示す。

表 4

厚さ	=	2 μm
$4\pi Ms$	=	16 K ガウス
H_c	=	1.5 Oe
H_k	=	10 Oe
透磁率	=	1000

675 A / 分の付着速度を得るためには、pH 2.5、30℃の温度、及び5 mA / cm²の電流密度が用いられる。 H_c は保磁力、 H_k は異方性磁界、及び $4\pi Ms$ は飽和磁化である。

F. 発明の効果

本発明によれば、薄膜ヘッドに於て用いられる、高い飽和磁化、実質的に零の磁歪係数、及び低い保磁力を有している、コバルトを多量に含む磁性薄膜を形成するための電気めっき浴組成物が得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は磁歪が零の線を示しているコバルト-ニッケル-鉄の3元組成図。第2図はコバルト-ニッケル-鉄に関するガウスで表わされた固有磁束密度B-Hのプロットを示す図。第3図は浴中のモル百分率で割った付着物中の重量パーセントをコバルト-ニッケル-鉄の浴中の合計モル濃度に対してプロットしている図。第4図はコバルト-ニッケル-鉄の付着物中の重量パーセントをコバルト-ニッケル-鉄の浴中のモル百分率に対して示す図。第5図は付着物中のFe/Coの重量パーセントの比を0.17MのNiを含む浴中のFe/Coのモル百分率の比に対してプロットしている図。第6図は、重量パーセントの組成を電

流密度に対してプロットしている図である。

出願人 インターナショナル・ビジネス・マシーンス・コーポレーション
代理人 弁理士 岡田 次生 (外1名)



